

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-079344  
(43)Date of publication of application : 04.04.1991

---

(51)Int. Cl. B32B 15/08

---

---

(21)Application number : 01-218184 (71)Applicant : TORAY IND INC  
(22)Date of filing : 23.08.1989 (72)Inventor : MAEDA KIYOSHIGE  
MIMURA TAKASHI  
MATSUURA KAZUO

---

(54) POLYESTER COATED METAL PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyester film coated metal plate having good durability by improving the adhesiveness with the resin layer on a metal plate by laminating a surface modified layer and a polyester film to the metal plate through the resin layer.

CONSTITUTION: A surface modified layer and a polyester film are laminated to a metal plate through a resin layer in this order. As the resin constituting the surface modified layer, for example, a water-soluble or water dispersible polyester resin having a hydrophilic group therein is used. The surface modified layer composed of a composition based on said hydrophilic group-containing polyester resin, a copolymer obtained by grafting a compound having at least one unsaturated bond to said resin and a crosslinking binder further enhances the adhesiveness of the polyester film and the resin layer. By this method, a polyester film coated metal plate excellent in processing adhesion and susceptible to processing high in the degree of processing deformation is obtained.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-79344

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>

B 32 B 15/08

識別記号

1 0 4

庁内整理番号

7148-4F

⑬ 公開 平成3年(1991)4月4日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全12頁)

⑭ 発明の名称 ポリエステルフィルム被覆金属板

⑰ 特 願 平1-218184

⑱ 出 願 平1(1989)8月23日

⑲ 発 明 者 前 田 清 成 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 三 村 尚 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 松 浦 和 夫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑳ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリエステルフィルム被覆金属板

## 2. 特許請求の範囲

(1) 金属板に樹脂層を介して表面改質層とポリエステルフィルムがこの順に積層されてなるポリエステルフィルム被覆金属板。

(2) 請求項1記載のポリエステルフィルム被覆金属板のポリエステルフィルム側に表面硬化層を積層してなることを特徴とするポリエステルフィルム被覆金属板。

(3) 請求項1記載のポリエステルフィルム被覆金属板のポリエステルフィルム側に防眩性層を積層してなることを特徴とするポリエステルフィルム被覆金属板。

(4) 表面改質層が親水基含有ポリエステル樹脂 [A]、該樹脂 [A] に少なくとも1種以上の不飽和結合を有する化合物 [B] をグラフト化させた共重合体 [C] 及び架橋結合剤を主成分とし、該共重合体 [C] のグラフト化率が0.5～60

0%、該共重合体 [C] と該樹脂 [A] の重量混合比率が90/10～5/95であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリエステルフィルム被覆金属板。

## 3. 発明の詳細な説明

## [産業上の利用分野]

本発明は、ポリエステルフィルム被覆金属板に関するものである。詳しくは、接着性、耐湿熱性、耐沸水性、表面硬度、防眩性などに優れた特性を有するポリエステルフィルム被覆金属板に関するものである。

## [従来の技術]

従来から、熱可塑性樹脂フィルムを金属板にラミネートさせたものは建材、家庭電化製品などの分野に用いられている。一例としてポリ塩化ビニル樹脂被覆金属板、ポリプロピレン樹脂被覆金属板などが実用化されてきた。このような樹脂被覆金属板は高い耐食性、美観性を有するものの表面硬度が低いため、冷蔵庫、音響機器のような美観性を重視する用途に対しては適合し得るものでは

なかった。これらの欠点を解消するためにポリエステルフィルムを樹脂層を介して金属板に積層したもの（特開昭58-39448）、印刷層を介してポリエステルフィルムと金属板を積層したもの（特開昭59-232852）など提案されている。

また、最近、加工仕上りや表面外観に対し厳しい用途への適用も進められているため、加工や運搬、移動および取扱時などに発生する表面キズも問題になってきている。これらの欠点を解消するために金属板、樹脂層、ポリエステルフィルム、透明無機化合物薄膜層をこの順に積層したもの

（特開昭59-169854）、あるいは、金属板、樹脂層、熱可塑性樹脂フィルム、アクリル系紫外線硬化樹脂層をこの順に積層したもの（特開昭64-75229）などが提案されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、上記従来のポリエステル被覆金属板は下記の問題点を有している。金属板に樹脂層を介してポリエステルフィルムをラミネートしたもの

本発明は、金属板に樹脂層を介して表面改質層とポリエステルフィルムがこの順に積層されてなるポリエステルフィルム被覆金属板を特徴とするものである。

本発明においていうポリエステルとは周知のもの、具体的には、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス- $\alpha$ ,  $\beta$ -(2-クロルフェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸などの2官能カルボン酸の1種と、エチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコールの少なくとも1種とを重縮合して得られるポリエステルを挙げることができる。また、該ポリエステルには本発明の目的を阻害しない範囲内で他種ポリマーをブレンドしたり共重合してもよいし、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、顔料、紫外線吸収剤などが含まれてもよい。ポリエステルの固有粘度（25℃、オルトクロルフェノール中で測定）は好ましくは0.4~2.0であり、よ

は、初期密着性は確保できるものの、耐湿熱性、耐沸水性、耐候性などの耐久性テストを行なうと樹脂層とポリエステルフィルムの間の接着力が大幅に低下する。あるいは、金属板とポリエステルフィルムの上に介在する樹脂層の種類によっては初期から接着性が十分ではなくポリエステルフィルム被覆金属板として用をなさない。

本発明はかかる問題点を改善し、金属板、特に金属板上に設けた樹脂層との接着性が良く、耐久性の良いポリエステルフィルム被覆金属板を提供するものである。さらに高い表面硬度が要求される用途にはポリエステルフィルムの表面に表面硬度化層を設けることにより、より高い品質性能を有するポリエステルフィルム被覆金属板を提供するものである。また、ポリエステルフィルムの表面に防眩性層を設けることにより、立体的感覚の深みのある外観を付与し、金属板に対する隠蔽効果をより向上させたポリエステルフィルム被覆金属板を提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

り好ましくは0.5~1.0の範囲のものが用いられる。

本発明にはポリエステルとしてポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリエチレン- $\alpha$ ,  $\beta$ ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレートを用いた場合、特に優れた効果が得られる。

本発明を構成するポリエステルフィルムは、常法により少なくとも一軸配向させたものであるが、成形加工性、機械的強度や寸法安定性などの点で少なくとも二軸配向させたものが望ましい。ポリエステルフィルムの厚みは特に限定されるものではないが、5~200 $\mu$ mが好ましい。ポリエステルフィルムの厚みが5 $\mu$ m未満の場合は、作業性が低下し、200 $\mu$ mをこえると、加工性が低下し経済的に不利となり好ましくない。

本発明を構成するポリエステルフィルムの外面（表面改質層の反対面）には、サンドブラスト法、エンボス法などにより表面に凹凸をつけることもできる。この凹凸を形成することにより、光の反

射を効果的に散乱させ、防眩性を付与することができるという効果がある。

本発明でいう表面改質層（以下改質層と略称する）を構成する樹脂とは、周知のもの、例えば、ポリエステル樹脂中に親水基を有する水溶性あるいは水分散性のポリエステル系樹脂で特公昭47-40873号、特公昭56-5476号などで公知のポリエステル系樹脂あるいはそれらに準じたポリエステル系樹脂、アニオン性基を有する水溶性あるいは水分散性のポリウレタン系樹脂で特公昭42-24194号、特公昭46-7720号などで公知のポリウレタン系樹脂あるいはそれらに準じたポリウレタン系樹脂、親水基を有する水溶性あるいは水分散性のアクリル系樹脂で特開昭52-19786号などで公知のアクリル系樹脂あるいはそれらに準じたアクリル系樹脂などが挙げられる。これらの中で、共重合ポリエステルなどの低結晶性ポリエステル樹脂がポリエステルフィルムと樹脂層との接着性を向上するので好ましい。低結晶性ポリエステル樹脂とは、二塩基酸

が挙げられる。

これ等の中でテレフタル酸75モル%～95モル%、テレフタル酸以外の二塩基酸25モル%～5モル%とエチレングリコールとからなる共重合ポリエステルが望ましく、テレフタル酸80モル%～90モル%、テレフタル酸以外の二塩基酸20モル%～10モル%とエチレングリコールとからなる共重合ポリエステルが特に望ましい。

共重合ポリエステルの合成の容易さ、積層フィルム形成の容易さの観点から、二塩基性酸がテレフタル酸とイソフタル酸、グリコールがエチレングリコールである共重合ポリエステルが好ましく、この場合、テレフタル酸が82～93モル%、イソフタル酸が18～7モル%であることが接着性、耐沸水性の点で好ましい。

さらに、特に、親水基含有ポリエステル樹脂[A]と、該樹脂[A]に少なくとも1種以上の不飽和結合を有する化合物[B]をグラフト化させた共重合体[C]および架橋結合剤を主成分とした組成物からなる層がポリエステルフィルムと

成分中の少なくとも70モル%以上がテレフタル酸残基であり、他の二塩基酸成分がイソフタル酸、オルソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸などの脂環式ジカルボン酸などから選ばれた1種または2種以上の二塩基酸残基であって、グリコール成分中の少なくとも60モル%以上がエチレングリコール残基であり、他のグリコール成分が、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールなどのアルキレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのポリアルキレングリコール、1,4-シクロヘキサジオール、ビスフェノールAのエチレンオキシドおよびプロピレンオキシド付加物、1,4-シクロヘキサジメタノールなどから選ばれた1種または2種以上のグリコール残基である低結晶性の共重合ポリエステルなど

樹脂層との接着性がさらに向上するため好ましい。

本発明でいう親水基含有ポリエステル樹脂[A]（以下樹脂[A]と略称する）とは分子中に親水性基或いは親水性成分、例えば水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、シアノ基、アミノ基、メチルカルボニル基、ポリエチレングリコール、カルボン酸塩、リン酸エステル塩、第4級アンモニウム塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩などの少なくとも1種以上が導入されたポリエステル共重合体である。なかでも代表的なポリエステル共重合体としては以下の組成のものが有用である。すなわち、芳香族ジカルボン酸及び／又は非芳香族ジカルボン酸及びエステル形成性スルホン酸アルカリ金属塩化合物とグリコールの重縮合物があげられる。

樹脂[A]は水溶性あるいは水分散性であってもよく、その溶解性は共重合組成分の種類、配合比率あるいは分散安定性付与剤として用いられる親水性有機化合物の添加の有無、その種類、配合量などによって異なるが、親水性有機化合物は添

加するにあたっては分散安定性を損なわない限り、少量であるのが好ましい。なお親水性有機化合物とは脂肪族及び脂環族のアルコール、エステル、エーテル、ケトン類である。

本発明では樹脂〔A〕のガラス転移温度（ $T_g$ ）が $30\sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50\sim 75^\circ\text{C}$ の範囲であることが望ましい。樹脂〔A〕のガラス転移温度が $30^\circ\text{C}$ 未満では耐水性、耐熱性の劣った改質層となり種々の弊害が増す。 $80^\circ\text{C}$ をこえるものは分散安定性が劣り、しかも不飽和結合を有する化合物のグラフト化がきわめて困難となる。樹脂〔A〕は通常常法のポリエステル製造技術で製造できる。すなわち前記した酸成分及びグリコール成分をエステル化あるいはエステル交換触媒、重合触媒などの反応触媒を用いて熔融重縮合せしめ、所望のポリマーとして得られる。さらには溶液重縮合も適用できる。

本発明でいう不飽和結合を有する化合物〔B〕（以下化合物〔B〕と略称する）とは樹脂〔A〕にグラフト化する化合物であり、具体的にはビニ

本発明でいう架橋結合剤とは樹脂〔A〕あるいは重合体〔C〕に存在する官能基、例えばヒドロキシル基、カルボキシル基、グリシジル基、アミド基などと熱架橋反応し、最終的には三次元網状構造を有する改質層とするための架橋剤である。

本発明では架橋結合剤としてメラミン系架橋剤、尿素系架橋剤、あるいはエポキシ系架橋剤を用いる場合、特に架橋効果が大きく、耐水性、耐溶性にすぐれた改質層を得られるので好ましい。これらの架橋結合剤は単独、場合によっては2種以上併用してもよい。架橋結合剤の添加量は樹脂〔A〕と重合体〔C〕の混合体において固形分100重量部に対して0.001～60重量部が好ましく、0.01～20重量部がより好ましい。添加量が0.001重量部未満では架橋効果が低く、改質層の耐溶性、耐アルカリ性が悪化する。60重量部をこえるものは表面改質層の接着性が低下したり、さらには塗布性が悪化し均一層を形成しにくい。

改質層の重合体〔C〕と樹脂〔A〕の重量混合

ルエステル類、不飽和カルボン酸エステル類、不飽和カルボン酸アミド類、不飽和ニトリル類、不飽和カルボン酸類、アクリル化合物などが挙げられ、これらの中から選ばれた少なくとも1種以上が適用されるが特に限定されるものではない。

本発明でいうグラフト化させた共重合体〔C〕（以下重合体〔C〕と略称する）は前記樹脂〔A〕に前記化合物〔B〕をグラフト化させて得られたものである。なお重合体〔C〕は常法のグラフト重合法によって製造される。すなわち樹脂〔A〕の水媒体系下で、水溶性又は水分散性重合開始剤の存在下に化合物〔B〕を加えて反応を行う。

本発明においては樹脂〔A〕への化合物〔B〕のグラフト化率が0.5～600%、更には5～300%、特に10～100%の範囲であることが望ましい。グラフト化率が0.5%未満では改質層の耐溶性、耐水性が悪化するので好ましくない。グラフト化率が600%をこえるものでは塗工性が悪化したり改質層とポリエステルフィルムとの密着性が低下するので好ましくない。

比率は、90/10～5/95、更には60/40～30/70の範囲であることが好ましい。重合体〔C〕の重量混合比率が5%未満では改質層の耐溶性、耐アルカリ性及び耐水性が低下するので好ましくない。90%を越えるものは改質層のポリエステルフィルムへの接着性が低下するので好ましくない。

また改質層には公知の架橋触媒や接着促進剤、さらに必要に応じて公知の添加剤、例えば消泡剤、帯電防止剤、顔料、染料、滑剤、増粘剤を含有せしめてもよい。

本発明を構成する表面改質層の厚みは0.005～10.0 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.01～5.0 $\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。改質層の厚みが0.005 $\mu\text{m}$ 未満では均一積層が難しく、十分な易接着性を得にくい。10.0 $\mu\text{m}$ をこえるものは改質層の滑り性が悪化し易くなる。

特に表面改質層をポリエステルフィルム上に設けた後、少なくとも一軸方向に延伸した場合、ポリエステルフィルムとの接着性がさらに向上する

ため好ましい。

本発明において、上記改質層は、樹脂層とポリエステルフィルムとの間に介在することは必須であるが、ポリエステルフィルム側に後述する表面硬化層および／または防眩性層をさらに積層する場合には、ポリエステルフィルムと表面硬化層および／または防眩性層の間にも同様に改質層を介在させることができる。そうすることにより、ポリエステルフィルムと樹脂層との接着性に優れるのは勿論、ポリエステルフィルムと表面硬化層および／または防眩性層との接着性が格段に向上し、耐湿熱性、耐沸水性に優れるという著しい効果がある。

金属板としては、軟鋼板、銅箔、鉄箔、アルミニウム板、あるいは、亜鉛、鉛、アルミニウム、銅、クロムもしくはニッケルなどの単独めっきまたはこれらの2種以上の合金めっき鋼板、亜鉛を主成分とした合金めっき鋼板、クロム酸塩もしくはリン酸塩などによる化成処理鋼板の切板または帯状板などがあげられる。もちろん、めっき鋼板

～250 $\mu$ mが好ましい。

また、本発明の目的を損わない範囲において、樹脂層と改質層の層間に図柄および画などの印刷層などを設けても良い。

本発明における表面硬化層としては、アクリル系、ウレタン系、メラミン系、有機シリケート、シリコン系、金属酸化物などがあげられる。特に硬度、耐久性などの点でシリコン系、アクリル系が好ましく、さらに、硬化性、可撓性および生産性の点でアクリル系、特に活性線硬化型アクリル系が好ましい。

活性線硬化型アクリル系とは、活性線重合成分としてアクリルオリゴマーと反応性希釈剤を含み、その他に必要な応じて光開始剤、光増感剤、改質剤を含有していてもよい。アクリルオリゴマーとは、アクリル系樹脂骨格に反応性のアクリル基が結合されたものを始めとしてポリエステルアクリル、ウレタンアクリル、エポキシアクリル、ポリエーテルアクリルなどがあり、またメラミンやイソシアヌール酸などの剛直な骨格にアクリル基を

は電解あるいは溶融のいずれの方法でもよく、また、めっきの後、化成処理されたものでも適用できる。

ポリエステルフィルムに積層された表面改質層と金属板との間に介在する樹脂層としては、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、合成ゴム系樹脂、ポリアミド樹脂、塩ビ系樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アイオノマー樹脂、変性オレフィン樹脂などの1種あるいは2種以上からなるものである。特に、金属板および表面改質層に対する接着性、折り曲げ成形加工時の耐クラック性の点でポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、塩ビ系樹脂が好ましい。これらの樹脂は、溶液状、フィルム状、粉末状、ペレット状いずれの形態でも使用でき、その目的、用途により適宜選択すればよい。また樹脂層には、無機顔料、有機顔料などの着色剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、酸化防止剤、難燃剤、滑剤などの添加剤を必要に応じて加えることができる。

樹脂層の厚みは、必要に応じて加減するが、1

結合したものなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。反応性希釈剤とは、塗布剤の媒体として塗布工程での溶剤の機能を担うと共に、それ自体が一官能性あるいは多官能性のアクリルオリゴマーと反応する基を有し、塗膜の共重合成成分となるものである。また、特に紫外線による架橋の場合には光エネルギーが小さいため、光エネルギーの変換や開始の助長のため光重合開始剤および増感剤が必要である。これらのアクリルオリゴマー、反応性希釈剤、光重合開始剤、増感剤、架橋装置などの具体例は、山下晋三、金子東助編、「架橋剤ハンドブック」、大成社1981年発行、第267頁ないし第275頁、第562頁ないし第593頁を参考とすることができるが、これらに限定されるものではない。市販品として多官能アクリル系紫外線硬化塗料として三菱レイヨン社、藤倉化成社、大日精化工業社、大日本インキ化学工業社、東亜合成化学工業社、日東化成社などの製品を利用することができるがこれらに限定されるものではない。表面硬化層の改質剤

として、塗布性改良剤、消泡剤、増粘剤、帯電防止剤、無機系粒子、有機系粒子、有機系潤滑剤、有機高分子、染料、顔料、安定剤などが挙げられ、これらは活性線による反応を阻害しない範囲で塗布層の組成物として使用され、用途に応じて表面硬化層の特性を改良することができる。

また、本発明に用いられる表面硬化層の組成物には、塗工時の作業性の向上、塗工膜厚のコントロールを目的として、本発明の目的を損なわない範囲で有機溶剤を配合することができる。

これらの中で、特に1分子中に3個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する単量体(D)の少なくとも1種と、トリシクロ環構造を有する1分子中に2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する単量体(E)の少なくとも1種と、1分子中に1個のエチレン性不飽和二重結合を有する単量体(F)の少なくとも1種を主成分とした組成物からなる表面硬化層が硬度、硬化性はもちろん、金属板との貼合わせ後の折曲げ性が更に向上するので好ましい。

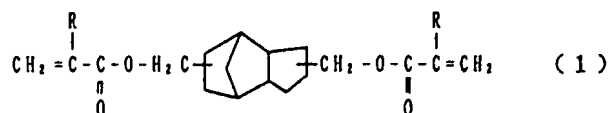
リレート等が挙げられる。

これらの単量体(D)は1種または2種以上を混合して使用してもよい。

単量体(D)の使用割合は、重合性単量体総量に対して20～80重量%であることが好ましく、30～80重量%がより好ましく、30～70重量%が特に好ましい。

単量体(D)が20重量%未満の場合には、充分な耐摩耗性を有する硬化皮膜が得られず、また、その量が80重量%を越える場合は、重合による収縮が大きく、硬化膜に歪みが残ったり、膜の可撓性が低下したり、また、硬化膜側に大きくカールするので好ましくない。

本発明における単量体(E)とは、下記の一般式(1)で示されるトリシクロ環構造を有する1分子中に2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する二官能性単量体である。



本発明でいう1分子中に3個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する単量体(D)としては、1分子中に3個以上のアルコール性水酸基を有する多価アルコールの該水酸基が3個以上の(メタ)アクリル酸のエステル化物となっている化合物が挙げられる。尚ここで(メタ)アクリロイルオキシ基とはアクリロイルオキシ基またはメタアクリロイルオキシ基をいい、また(メタ)アクリル酸のエステル化物とはアクリル酸のエステル化物またはメタアクリル酸のエステル化物をいう。また以下の説明も、具体例も含めて同様とする。

具体的な例としては、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

(ただし、式中Rは水素原子またはメチル基を示す。)

このような二官能性単量体(E)としては、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート(例えば、日本化薬㈱製、R-684)が低粘度で希釈性が良く、また硬化性が良好であり低重合収縮性の良好な硬化膜を形成するのに特に有効な成分である。

これらの単量体(E)の使用割合は、重合性単量体総量に対して10～70重量%が好ましく、20～70重量%がより好ましく、20～65重量%が特に好ましい。

単量体(E)の量が10重量%未満の場合には、硬化膜の可撓性が低下し、十分な折曲げ加工性を有する架橋硬化被膜が得られず、また、その量が70重量%を越える場合は十分な耐摩耗性を有する硬化被膜が得られないため好ましくない。

本発明における1分子中に1個のエチレン性不飽和二重結合を有する単量体(F)としては、下記(F<sub>1</sub>)、(F<sub>2</sub>)の化合物を挙げることがで



きる。

(F<sub>1</sub>)としてはエチレン性結合が(メタ)アクリロイルオキシ基で、アルコール性の水酸基あるいは、環状エーテルなどの極性置換基を有する化合物が挙げられる。より具体的な例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

(F<sub>2</sub>)としては、置換または非置換のN-ビニルピロリドン系化合物からなる重合性単量体が挙げられる。より具体的な例としては、N-ビニルピロリドン、N-ビニル-3-メチルピロリドン、N-ビニル-5-メチルピロリドンなどが挙げられる。

これら1分子中に1個のエチレン性不飽和二重結合を有する単量体は、低粘度で希釈性が良く、形成される硬化被膜面は均一でかつ表面平滑性に極めて優れた架橋硬化被膜が形成される。

更に、これら単量体(F)の中で、単量体(F

例としては、アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、メチルベンゾイルフォメート、p-イソプロピル- $\alpha$ -ヒドロキシイソブチルフェノン、 $\alpha$ -ヒドロキシイソブチルフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどのカルボニル化合物、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントンなどの硫黄化合物、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-1-ブチルパーオキサイドなどのパーオキサイド化合物などが挙げられる。これらの光重合開始剤は単独で使用してもよいし、2種以上組み合わせて用い

1)としては、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、単量体(F<sub>2</sub>)としては、N-ビニルピロリドンが、硬化化層の硬化性が良く、初期接着性、耐水性、耐沸水性、耐湿熱性の良好な硬化膜を形成するのに有効な成分であり、特に工業的に入手が容易で使いやすい。

これらの単量体(F<sub>1</sub>), (F<sub>2</sub>)は、1種を用いてもよいしまた2種以上を混合して使用してもよい。

単量体(F)の使用割合は、重合性単量体総量に対し11~40重量%の範囲が好ましく、11~30重量%がより好ましい。

単量体(F)が11重量%未満の場合には、基板と充分な接着性を有する硬化被膜を得ることが難しく、また、その量が40重量%を超える場合は耐摩耗性が低下するため好ましくない。

本発明における放射線硬化性組成物を硬化させる一方法として紫外線を放射する方法が挙げられるが、この場合には前記組成物に光重合開始剤を加えることが望ましい。光重合開始剤の具体的な

てもよい。光重合開始剤の使用量は重合性単量体組成物100重量部に対して0.01~10重量部が適当である。電子線またはガンマ線を硬化手段とする場合には、必ずしも重合開始剤を添加する必要がない。

本発明に用いる放射線硬化性組成物には製造時の熱重合や貯蔵中の暗反応を防止するために、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2,5-1-ブチルハイドロキノン、などの公知の熱重合防止剤を加えるのが望ましい。添加量は重合性化合物総重量に対し、0.005~0.05重量%が好ましい。

活性線とは、紫外線、電子線、放射線などアクリル系のビニル基を重合させる電磁波を意味し、実用的には、紫外線が簡便であり好ましい。電子線方式は、装置が高価で不活性気体下での操作が必要ではあるが塗布層中に光重合開始剤や光増感剤などを含有させなくてもよい点から有利である。

表面硬化化層の厚さとしては0.5 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下が望ましく、1 $\mu$ m以上5 $\mu$ m以下が

より好ましい。表面硬度化層の厚さが $0.5\mu\text{m}$ 未満の場合には、表面硬度が不十分で傷がつきやすく、 $10\mu\text{m}$ を越える場合には、硬化膜が脆くなり易く、折り曲げ成形時に硬化膜にクラックが入りやすくなって好ましくない。

また、本発明の目的をそこなわない範囲において、表面硬度化層の最外層に図柄および画などの印刷層などを設けても良い。

本発明における防眩性層は、外界の光源の反射像の明るさ、明瞭度を減少させる層であればよく、周知のもの、例えば、ポリエステルフィルムの表面に微粉末固体を吹きつけて凹凸をつけるサンドブラスト法によるもの、凹凸状に加工したガラスや金型、ロールを用いて成形し、その凹凸状表面を転写したもの、あるいは、凹凸状を形成させる塗料、または、酸化珪素粒子や有機フィラーなどの艶消し剤を配合した塗料からなる組成物を積層したものなどが挙げられる（例えば特開昭61-209154）。特に、表面硬度化層を形成させる組成物に艶消し剤を配合した塗料からなる組成

物を積層したものは、表面硬度、耐擦傷性にすぐれかつ防眩性を有していることから好ましい。また、表面硬度化層表面にエンボス法などにより凹凸を設けることもできる。

上記本発明のポリエステルフィルム被覆金属板においてポリエステルフィルムと表面硬度化層および／または防眩性層をより強固に接着せしめるために表面硬度化層および／または防眩性層と接するポリエステルフィルム面にコロナ放電処理加工、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂など公知のアンカー処理剤を用いてアンカー処理加工を施しておいてもよい。特に本発明の構成成分に用いられている表面改質層、水酸基とリン酸の部分エステル基を含有するビニル系重合体とポリイソシアネート化合物との反応生成物からなるアンカー処理剤を用いる場合、特に接着性が向上し、耐湿熱性、耐沸水性などの耐久性にすぐれたポリエステルフィルム被覆金属板が得られるので好ましい。

#### 〔製造方法〕

次に、本発明のポリエステルフィルム被覆金属板の製造法の一例を説明する。但し、以下の製造法に限定されるものではない。

まず、常法によって重合されたポリエステルのペレットを十分乾燥した後、公知の押出機に供給し、ペレットが熔融する温度以上、ポリマが分解する温度以下の温度でスリット状のダイからシート状に熔融押出し、冷却固化せしめて未延伸シートを作る。この際、未延伸シートの固有粘度はフィルム特性から $0.5$ 以上であることが望ましい。次に、該未延伸シート上に、或いは該未延伸シートを $70\sim 140^\circ\text{C}$ で $2.0\sim 8.0$ 倍延伸したフィルム上に、片面または両面に所定量に調製した表面改質層塗材を塗布し、塗膜を乾燥させつつ $70\sim 160^\circ\text{C}$ で、未延伸フィルムを用いる場合は、縦方向に $2.0\sim 8.0$ 倍、横方向に $2.0\sim 8.0$ 倍延伸を、又一軸延伸フィルムを用いる場合は $2.0\sim 8.0$ 倍横延伸する。又、このようにして得られた二軸配向したフィルムを $100\sim 180^\circ\text{C}$ で更に一方向以上に $1.1\sim 3.0$ 倍

延伸してもよい。さらに、二軸配向フィルムは必要に応じて $150\sim 240^\circ\text{C}$ で $0\sim 10\%$ 弛緩を与えつつ $1\sim 60$ 秒熱処理する。

塗布方法は、特に限定されず押出ラミネート法、メルトコーティング法を用いてもよいが、高速で薄膜コートすることが可能であるという理由から水溶化又は水分散化させた塗材のグラビヤコート法、リバースコート法、キスコート法、ダイコート法、メタリングバーコート法など公知の方法を適用するのが好適である。この際、フィルム上には塗布する前に必要に応じて空気中あるいはその他種々の雰囲気中でのコロナ放電処理など公知の表面処理を施すことによって、塗布性が良化するのみならず改質層をより強固にフィルム表面上に形成できる。尚、塗材濃度、塗膜乾燥条件は特に限定されるものではないが、塗膜乾燥条件は積層ポリエステルフィルムの諸特性に悪影響を及ぼさない範囲で行なうのが望ましい。

次に、該積層フィルムの非改質層面、または非改質層面にアンカーコーティング層を設けた面、

または、両面改質層積層の場合は改質層面、に表面硬化層および／または防眩性層を塗布する方法としては、刷毛塗り、浸漬塗り、ナイフ塗り、ロール塗り、スプレー塗り、流し塗り、回転塗り（スピナーなど）などの通常行なわれている塗布方法が容易に適用可能である。使用目的、用途などによって適宜選択する。

次に本発明のポリエステルフィルム被覆金属板を得る方法として、周知のもの、例えば、

- (1) 金属板に樹脂層を塗布またはラミネートしたのちあらかじめ改質層が積層されたポリエステルフィルムをラミネートし加熱する方法、
  - (2) あらかじめ改質層が積層されたポリエステルフィルムの改質層に樹脂層を塗布またはラミネートしたのち金属板とラミネートし加熱する方法、
- などが挙げられるが、どの方法を適用してもさしつかえない。

さらに、最外層に表面硬化層および／または防眩性層を設けたポリエステルフィルム被覆金属板を得る方法としては、周知のもの、例えば、

にカッターで金属板表面に達するまでクロスカット（ $1\text{mm}^2$  のマス目100個）を入れ、その上にセロハン粘着テープ（ニチバン（株）製“セロハンテープ”CT-24）を貼りつけ、セロハン粘着テープを手で引きはがした後の剥離度合を観察し次の基準で評価した。

○：良好（剥離面積5%未満）

△：やや劣る（剥離面積5%以上20%未満）

×：不良（剥離面積20%以上）

## (2) 耐湿熱性

恒温恒湿層（タバイエスベック（株）プラチナスヒューミダーPH-1G型）を用いて、 $60^\circ\text{C}$  90%RH下で湿熱試験を行なった後、クラック発生などの外観変化を観察し、さらに上記(1)の接着性試験を同様に行なった。

## (3) 耐沸水性

被覆金属板を沸水中に1時間浸漬した後、クラックの発生など外観の異常を観察し、さらに(1)と同様の接着性試験を行なった。

## (4) 耐擦傷性

- (1) あらかじめポリエステルフィルム上に改質層と表面硬化層および／または防眩性層を設けたのち、樹脂層を介して上記ポリエステルフィルムの改質層面と金属板をラミネートし加熱する方法、
  - (2) 金属板とポリエステルフィルムを樹脂層を介してラミネートしたのち、前記ポリエステルフィルム上に表面硬化層および／または防眩性層を設ける方法、
- などが挙げられるが、どの方法を適用してもさしつかえない。

## 〔用途〕

かくして得られた本発明のポリエステル被覆金属板はプレコート鋼板として一般に家電機器、事務用機器、建材、車両、鋼製家具など広範囲の分野に使用される。特に、意匠性、鮮映性にすぐれているので家電機器、音響機器などの外装部材として用いるのが好ましい。

## 〔特性の評価方法、評価基準〕

### (1) 接着性

被覆金属板のポリエステルフィルム被覆側表面

スチールウール#0000でポリエステルフィルム被覆側表面を摩擦し、傷のつき具合を次の基準で評価した。

S3：強く摩擦してもほとんど傷がつかない。

S2：かなり強く摩擦すると少し傷がつく。

S1：弱い摩擦でも傷がつく。

### (5) 鉛筆硬度

JIS K5400に準じて、各種硬度の鉛筆を $90^\circ$ の角度でポリエステルフィルム被覆側表面に当て、荷重1kgの下で引掻きを与えた時、傷が発生した時の鉛筆の硬さで表示した。

### (6) 折曲げ加工性

JIS G3312に準じて、被覆金属板のポリエステルフィルム被覆側を外側にして3Tの折曲げ加工を行ない、被覆層の割れ、剥離状態を次の基準で評価した。

○：割れ、剥離のないもの。

△：割れは見られないが、剥離があるもの、または、剥離は見られないが表層部に割れが見られるもの。

×：全面に割れが見られ、剥離するもの。

#### (7) 光沢度

光沢度測定装置（スガ試験機(株)デジタル変角光沢計 UGV-4D）を用いて JIS Z-8741 に従って入射角 60° の表面光沢度を測定した。

#### 〔実施例〕

次に本発明の実施例を示す。但し、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、例中の部および％は、重量部および重量％をそれぞれ意味する。

#### 実施例 1

常法によって製造されたポリエチレンテレフタレートのポリマーチップ（固有粘度 0.62）を 180℃、2 時間真空乾燥した。このチップを押し出し機に供給し 280℃ で溶融して T 型口金から押し出し、表面温度 20℃ の冷却ドラムに巻きつけて冷却固化して未延伸フィルムとしたのち 90℃ でロール延伸によって縦方向に 3.3 倍延伸した。次にアクリルをグラフト化させた水分散性ポリエ

ルム被覆金属板を得た。

得られたポリエステルフィルム被覆金属板は第 1 表に示すように接着性、耐湿熱性および耐沸水性はともに良好であった。

#### 実施例 2

実施例 1 と同様の金属板にポリエステル樹脂（“バイロン 20 S” 東洋紡績社製）を塗布、焼付けたのち、該被覆面と実施例 1 で用いた積層ポリエステルフィルムの表面改質層面とを実施例 1 と同様にラミネートし、ポリエステルフィルム被覆金属板を得た。このポリエステルフィルム被覆金属板は第 1 表に示すように接着性、耐湿熱性および耐沸水性はともに良好であった。

#### 実施例 3

常法により下記組成の低結晶性ポリエステル樹脂を合成した。

低結晶性ポリエステル樹脂の組成

#### 酸成分

テレフタル酸	82.5 モル％
イソフタル酸	17.5 モル％

ステル共重合体として“ベスレジン” 604 G

（高松油脂(株)）に水を加えて稀釈し架橋結合剤としてメラミン系架橋剤“ニカラック” MW-12LF（(株)三和ケミカル製）を樹脂固形分 100 重量部に対して 4 重量部添加しさらに滑剤として平均粒子径 0.10 μm のシリカゾル“キャタロイド”（触媒化成工業(株)製）を樹脂固形分 100 重量部に対して 0.5 重量部添加し濃度を 3.0 重量％とした塗剤を上記一軸延伸フィルムの片面にメタリングバー方式で塗布したのち該塗布層を乾燥しつつ 100℃ で横方向に 3.5 倍延伸し、横方向に 3％弛緩しつつ、220℃ で 5 秒間熱処理して改質層 0.1 μm が積層された厚さ 25 μm の積層ポリエステルフィルムを得た。

表面の清浄な板厚 0.5 mm の溶融亜鉛めっき鋼板（亜鉛付着量 60 g/m<sup>2</sup>）に、100 μm の塩化ビニル樹脂フィルムをラミネートし、次に 250℃ に加熱し、上記の積層ポリエステルフィルムの表面改質層面と塩化ビニル樹脂フィルム面とをラミネートし、直ちに冷却後、ポリエステルフィ

#### アルコール成分

エチレングリコール 100 モル％

この樹脂を共押し出し法により、ポリエチレンテレフタレートに積層し、未延伸フィルムを形成した。次いでこのフィルムを縦および横方向に二軸延伸し、熱処理を行ない低結晶性ポリエステル樹脂層とポリエチレンテレフタレート層の厚みは 1:9 で総厚み 25 μm の積層フィルムを得た。

次に実施例 1 で用いた塩化ビニル樹脂フィルム被覆金属板の塩化ビニル樹脂フィルム面と上記の表面改質層面とを実施例 1 と同様にラミネートし、ポリエステルフィルム被覆金属板を得た。

このポリエステルフィルム被覆金属板は第 1 表に示すように接着性、耐熱水性および耐沸水性ともに良好であった。

#### 比較例 1

塗剤を塗布しない他は実施例 1 と同一手法で二軸配向フィルムを得たのち、実施例 1 と同様に塩化ビニル樹脂フィルムを被覆した金属板と貼り合わせ、ポリエステルフィルム被覆金属板を得た。

このポリエステルフィルム被覆金属板は第1表に示すように接着性は全く良くなかった。さらに耐湿熱性、耐沸水性も接着性の著しい低下があり、良くなかった。

#### 比較例2

塗剤を塗布しない他は実施例1と同一手法で二軸配向フィルムを得たのち、金属板にポリエステル樹脂（“バイロン20S”東洋紡績社製）を塗布、焼付けた被覆金属板と実施例1と同様にラミネートし、ポリエステルフィルム被覆金属板を得た。このポリエステルフィルム被覆金属板は第1表に示すように接着性は良好であったが、耐湿熱性、耐沸水性は良くなかった。

#### 実施例4

実施例1と同様にして両面に表面改質層を設けた積層フィルムを用いて、該改質層の一方の表面上にジペンタエリスリトールヘキサアクリレート70重量部、N-ビニルピロリドン30重量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバガイギー社“IRUGACURE”184）

アクリレート28重量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン5重量部、トルエン90重量部、酢酸ブチル70重量部、イソプロピルアルコール70重量部を攪拌混合して得られた組成物を、バーコータを用いて硬化後の膜厚が3 $\mu$ mになるように均一に塗布した。これを80℃で18秒間乾燥させ、空气中下で塗布面より12cmの高さにセットした80w/cmの強度を有する高圧水銀灯の下を5cm/分の速度で硬化させて積層体を得た。

この積層体のポリエステルフィルム面上の表面改質層と実施例1で用いた塩化ビニル樹脂フィルム被覆金属板の塩化ビニル樹脂フィルム面とを実施例1と同様にラミネートし、ポリエステルフィルム被覆金属板を得た。

得られたポリエステルフィルム被覆金属板の評価結果は第1表に示すように、耐擦傷性に優れ、接着性、耐湿熱性および耐沸水性は良好であった。さらに、折曲げ加工性については、表面硬化層が積層されているにもかかわらず、被覆層の割れ

4重量部を攪拌混合して得られた組成物をバーコータを用いて硬化後の膜厚が3 $\mu$ mになるように均一に塗布した。これを塗布面より12cmの高さにセットした80W/cmの強度を有する高圧水銀灯（東芝製）の下を3m/分の速度で硬化させて積層体を得た。

この積層体のポリエステルフィルム面上の表面改質層と実施例1で用いた塩化ビニル樹脂フィルム被覆金属板の塩化ビニル樹脂フィルム面とを実施例1と同様にラミネートし、ポリエステルフィルム被覆金属板を得た。

得られたポリエステルフィルム被覆金属板の評価結果は第1表に示すように耐擦傷性にすぐれ、接着性、耐湿熱性および耐沸水性は良好であった。

#### 実施例5

実施例1と同様にして両面に表面改質層を設けた積層フィルムを用いて、該改質層の一方の表面上にジペンタエリスリトールヘキサアクリレート44重量部、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート28重量部、テトラヒドロフルフリル

および剥離もなく良好であった。

#### 実施例6

実施例1と同様にして両面に表面改質層を設けた積層フィルムを用いて、該改質層の一方の表面上にジペンタエリスリトールヘキサアクリレート70重量部、N-ビニルピロリドン30重量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン5重量部、シリカ粉末（デグサ社製、OK-412、平均粒子径4 $\mu$ ）3重量部、ブタノール70重量部、トルエン80重量部を攪拌混合した組成物をバーコータを用いて硬化後の膜厚が3 $\mu$ mになるように均一に塗布した。80℃で30秒間乾燥させた後、塗布面から12cmの高さにセットした80W/cmの強度を有する高圧水銀灯の下を3m/分の速度で通過させて積層体を得た。

この積層体のポリエステルフィルム面上の表面改質層と実施例1で用いた塩化ビニル樹脂フィルム被覆金属板の塩化ビニル樹脂フィルム面とを実施例1と同様にラミネートし、ポリエステルフィルム被覆金属板を得た。

得られたポリエステルフィルム被覆金属板の評価結果は第1表に示すように防眩性にすぐれ、金属板の地肌色も完全に隠蔽されるとともに接着性、耐湿熱性および耐沸水性は良好であった。

〔発明の効果〕

本発明のポリエステルフィルム被覆金属板は、ポリエステルフィルムと樹脂層の層間に表面改質層を設けているので、次の優れた効果を有する。

(1) 折り曲げ加工、絞り加工などによる被覆層の剥離、破れがなく、加工密着性に優れており加工変形度合の大きい加工ができる。

(2) 改質層は、耐湿熱性、耐水性に優れているので強固に形成されたポリエステルフィルム被覆金属板は長時間の湿潤状態に耐え、接着性の低下がない。

(3) 更に、ポリエステルの表面に表面硬度化層を積層することにより耐傷付き性の向上を図り、耐用年数を増加せしめる。

(4) また、ポリエステルの表面に防眩性を積層することにより、光を散乱させまぶしさ

を防止でき、立体感覚の深みのある外観が得られ、美的効果が付与される。

第 1 表

	接 着 性	耐 湿 熱 性	耐 沸 水 性	耐 擦 傷 性	鉛 筆 硬 度	折 曲 げ 加 工 性	光 沢 度
実施例 1	○	○	○	S 1	F	○	8 5
実施例 2	○	○	○	S 1	F	○	8 3
実施例 3	○	○	○	S 1	F	○	8 5
比較例 1	×	×	×	S 1	F	△	9 5
比較例 2	○	△	×	S 1	F	○	9 0
実施例 4	○	○	○	S 3	3 H	△	8 5
実施例 5	○	○	○	S 3	3 H	○	8 7
実施例 6	○	○	○	S 3	3 H	△	4 0